



# 特許願 (5)

昭和47年7月20日

特許庁長官 三宅幸夫殿

1. 発明の名称  
水不溶性アゾ染料の製造法
2. 発明者  
住居氏名 埼玉県与野市上落合1090  
松本弘之 (ほか1名)
3. 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号  
氏名 (408) 日本化薬株式会社  
代表取締役社長 原安三郎

4. 代理人 〒100

住所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号  
氏名 日本化薬株式会社内 TEL(214)1944  
(6126) 井理士 竹田和彦

## 5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
- (2) 図面 1 通
- (3) 願書副本 1 通
- (4) 委任状 1 通

47 072616

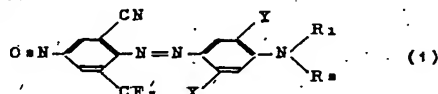
## 明 細 書

### 1. 発明の名称

水不溶性 / アゾ染料の製造法

### 2. 特許請求の範囲

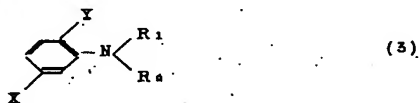
一般式(1)で表わされる水不溶性アゾ染料を製造する際に



式(2)



で示される2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリンをジアゾ化し、一般式(3)



であらわされるカップリング成分とカップリングすることを特徴とする水不溶性アゾ染料の製造法。

## ① 日本国特許庁

# 公開特許公報

⑪特開昭 49-30417

⑬公開日 昭49.(1974)3.18

②特願昭 47-72016

②出願日 昭47.(1972)7.20

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7132 47  
6540 47

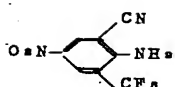
23 D3  
48 B1/2

一般式(1)及び(3)においてXは水素原子、メチル基、ハロゲン原子及び-NHCO-ZでZは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルアミノ基、フェニル基、フェノキシ基、フェニルアミノ基、ハロゲン化アルキル基あるいはアシロキシアリル基を表わし、Yは水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基あるいはエトキシ基を表わし、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は夫々無関係に水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフトベンジル基、アルコキシアルキル基、アリロキシアルキル基、β-ヒドロキシエチル基、β-シアノエチル基、β-クロルエチル基あるいはβ-アシロキシエチル基を表わすがR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が共に水素原子の場合を除く。

ここで低級アルキル又は低級アルコキシの意味は炭素数が1個乃至4個のものを表わすものとする。

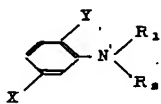
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリン(2)をジアゾ化し、



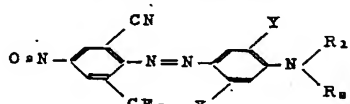
(2)

一般式(3)で表わされるカップリング成分とカップリングして



(3)

一般式(4)で表わされる水不溶性アゾ染料を製造する方法に関するものである。



(4)

一般式(4)及び(3)においてXは水素原子、メチル基、ハロゲン原子、及び $\text{-NHCO-Z}$ でZは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルアミノ基、フェニル基、フェノキシ基、フェニルアミノ基、ハロゲン化アルキル基あるいはアシロキシアルキル基を表わし、Yは水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基あるいはエトキシ基

ばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどを溶媒として使用して、シアニ化銅を反応させ、2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリン(2)を得る。

次に(2)の化合物を常法によりジアゾ化を行ない(3)で表わされるアニリン誘導体とカップリングせしめれば、一般式(4)で示されるアゾ染料が得られる。

本発明の染料はポリエステル繊維などの疎水性繊維の染色あるいは捺染に非常に適しており、公知の方法により分散剤及び湿潤剤とともに微細な形で分散させて、好ましくは水素分散浴から使用され、常法、例えば高温染色法、キャリヤー染色法、サーモゾール染色法または捺染などの方法が適用される。

かくして、日光、洗濯、摩擦など、特にシリコン撥水加工、帯電防止加工をほどこした後の諸堅牢度の優れた赤乃至緑青色の染色物が得られる。

以下に実施例をあげて、本発明の内容を具体的に

特開昭49-30417(2)

を表わし、 $R_1$ 及び $R_2$ は夫々無関係に水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフトベンジル基、アルコキシアルキル基、アリロキシアルキル基、 $\beta$ -ヒドロキシエチル基、 $\beta$ -シアノエチル基、 $\beta$ -クロロエチル基、あるいは $\beta$ -アシロキシエチル基を表わすが、 $R_1$ と $R_2$ が共に水素原子の場合を除く。

ここで低級アルキル又は低級アルコキシの意味は炭素数が1個乃至4個のものを表わすものとする。

本発明でジアゾ成分として使用する新規な化合物、2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリン(2)はたとえば次のようにして得ることができる。

2-クロロ-トリフルオルメチルベンゼンをニトロ化して、2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-クロロベンゼンとし、これをアンモノリシスによつて2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-アニリンとする。更にこれをブロム化して2-ブromo-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリンとした後、非プロトン性極性溶媒、たとえ

に説明する。なお、実施例中の部は重量部を表わす。

#### 実施例1

2-クロロ-トリフルオルメチル-ベンゼン 180.5部を濃硫酸200部中に氷冷下で加え、溶解後、濃硝酸70部及び濃硫酸140部から成る混酸を15~20℃にて3時間を要して滴下した後、その温度で2時間保つ。この反応液を氷水1000部中に注加し、1時間攪拌後、戸過し冷水にて洗浄して、2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-クロロベンゼンのウエットケーキ240部を得る。

このウエットケーキ96部を濃アンモニア水270部及びデモールN(花王製分散剤)5gと共にオートクレーブ中で150℃にて5時間保つた後、室温まで冷却し、生成した結晶を水500部と共に室温にて攪拌後、戸過、水洗、乾燥すれば、淡黄色結晶の2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-アニリン78部が得られる。

この生成物62部を氷酢酸100部と共に加熱

して85℃として、この温度で臭素60部と水酢酸60部との溶液を2時間を要して滴下する。滴下後、85℃にて3時間保つた後、エアーポンプで空気を吹き込み、過剰の臭素を追い出す。次に15～20℃で亜硫酸水素ナトリウム10部と水100部から成る溶液を15分を要して加え、その後30分搅拌後、ビーカーに移し、水1000部を加え、30分間室温にて搅拌後、濾過、水洗、乾燥して、淡黄色結晶の2-ブロモ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリン (m.p. 139～140℃) 85部を得る。

次にこのブロム化物28.5部をN,N-ジメチルホルムアミド150部に溶解し、シアン化銅13.5部を加え、2時間30分還流させる。その際の温度は154～155℃である。次に室温まで冷却し、10%アンモニア水溶液1000部中に1時間を要して滴下し、室温にて2時間搅拌後、濾過、水洗し、この結晶を再び10%アンモニア水溶液1000部と共に2時間搅拌後、濾過し、中性になるまで水洗して、淡黄色結晶の2-シアノ-4-

-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリンの粗生成物を得る。

これをアセトン500部と共に室温にて1時間搅拌後、濾過し、アセトン不溶の不純物を除去する。次にこの濾液を約100部まで濃縮した後、水1000部中に搅拌しながら30分で滴下する。1時間、室温にて搅拌後、濾過、水洗、乾燥すれば、黄かつ色の結晶2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリン(2) (m.p. 140～142℃) 17.5部を得る。

このようにして得られた、2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリン(2) 4.6部を常法によつて得られる亜硝酸ソーダ1.5部と濃硫酸50部からのニトロシル硫酸液に2～3℃に冷却しながら1時間を要して加え、3～5℃にて3時間搅拌する。

一方、公知の方法で得られるm-(N,N-ジエチルアミノ)-アセトアニリド2.3部、水500部、濃塩酸15部、スルファミン酸0.3部から成るカップラー溶液を2～3℃に冷却し搅拌しなが

らシアノ液を1時間を要して滴下する。

3～5℃にて4時間搅拌後、濾過、水洗し、乾燥して、次式(4)で示される染料6.5部を得る。



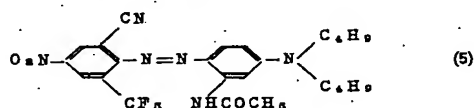
かくして得られた水不溶性アゾ染料(4) 1部を常法によりナフタリン2-スルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物2部と共に水3000部中に微細に分散させて染液を作る。

この中に分散剤3部を加えた後、酢酸でpHを5に調整し、ポリエステル織布100部を浸漬し、約130℃で60分間染色後ソーピングし、水洗、乾燥すると、光、洗濯に対して優れた堅牢度を示し、特にシリコン撥水加工及び帯電防止加工後の堅牢度の優れた青色の染色物を得られた。

#### 実施例2

実施例1と同様にして、カップラーとしてm-(N,N-ジブチルアミノ)-アセトアニリド5.3部を用いて、カップリングすれば次式(5)で示

される染料6.9部が得られる。



本染料はポリエステル繊維を青色に染め、日光、洗濯に堅牢である。

#### 実施例3～38

実施例1と同様にして以下の表のようにカップラーを選択すると次のような構造式で示される染料が得られた。

実施例番号	カップラー	得られた染料	ポリエステル繊維の色相
3			青
4			青
5			青
6			青

実施例 番号	カップラー	得られた染料	ポリエ ステル 繊維 の色相
7			青
8			紫青
9			青
10			青
11			紫青
12			緑青
13			
14			
15			

実施例 番号	カップラー	得られた染料	ポリエ ステル 繊維 の色相
16			紫
17			青
18			紫
19			青
20			
21			
22			
23			
24			

実施例 番号	カップラー	得られた染料	ポリエ ステル 繊維 の色相
25			青
26			緑青
27			青
28			紫青
29			青
30			緑青
31			青
32			紫青
33			赤紫

実施例 番号	カップラー	得られた染料	ポリエ ステル 繊維 の色相
34			赤紫
35			
36			
37			赤
38			

特許出願人

日本化薬株式会社

△ 前記以外の発明者

フリガナ 住所 カスカベ オオアザカスカベ  
埼玉県春日部市大字柏壁 6123

フリガナ 氏 名 タ 多 ダ 田 ショウ ジ  
正 二